

粉末冶金 Ag-Cr 合金在纯氧气中的氧化 *

宋尽霞¹ 付广艳^{1,2} 牛焱¹

(1. 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室 2. 沈阳化工学院)

摘要 研究了粉末冶金 Ag-35Cr(PM Ag-35Cr) 和 Ag-69Cr(PM Ag-69Cr) 合金在 700~800 °C 及 0.1 MPa 纯氧气中的氧化. PM Ag-35Cr 合金在 700~800 °C 纯氧气中氧化形成了复杂的氧化膜, 包括 Cr₂O₃、复合氧化物 AgCrO₂ 及其下面铬的内氧化区. PM Ag-69Cr 合金形成了双层氧化膜, 外层为复合氧化物 AgCrO₂, 内层为 Cr₂O₃, 铬的内氧化被完全抑制. PM Ag-Cr 合金在氧化过程中, 铬向外的扩散受到合金中的两相及铬粒子颗粒较大等因素的限制, 致使铬含量高达 69%(质量分数, 下同) 时, 合金氧化后也没有形成单一的 Cr₂O₃ 外氧化膜. 合金内氧化引起的体积膨胀导致在内氧化区出现压应力, 使得 PM Ag-35Cr 合金氧化膜最外层出现了纯银.

关键词 金属材料, 粉末冶金, 氧化, Ag-Cr 合金

分类号 TG174

文章编号 1005-3093(2004)04-0352-05

Oxidation of Ag-Cr alloys prepared by powder metallurgy in 0.1 MPa O₂

SONG Jinxia¹ FU Guangyan^{1,2} NIU Yan^{1**}

(1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research,
Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016

2. Department of Mechanical Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.59725101 and No.59871050. Manuscript received December 25, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)23915910,
E-mail:yniu@imr.ac.cn

ABSTRACT The oxidation behavior of powder metallurgical Ag-Cr alloys at 700~800 °C in 0.1 MPa O₂ was studied. PM Ag-35Cr alloy formed complex scale including silver metal, Cr₂O₃, AgCrO₂ and internal oxidation zone of chromium. A continuous layer of Cr₂O₃ under an external layer of AgCrO₂ formed on the PM Ag-69Cr alloy. The internal oxidation of chromium was suppressed in this alloy. The oxidation of PM Ag-Cr alloys was strongly affected by the restriction to chromium diffusion due to the presence of two phases and by the relatively large size of the chromium particles, which restrained the formation of exclusive Cr₂O₃ scales which restrained the formation of exclusive Cr₂O₃ scales at the chromium contents 69%. The appearance of pure silver on the PM Ag-35Cr alloy was a result of the stress resulting from large volume change caused by internal oxidation.

KEY WORDS metallic materials, powder metallurgy(PM), oxidation, Ag-Cr alloy

* 国家自然科学基金 59725101 和 59871050 资助项目. 2003 年 12 月 25 日收到初稿.

本文联系人: 牛焱, 研究员, 沈阳市 110016, 中国科学院金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室

银和铬的相互溶解度很小, 它们之间的固溶体可近似看作相应的纯金属, 且两者间不形成任何金属间化合物相^[1], 因此 Ag-Cr 合金是二元双相合金的一个简单模型合金. 事实上, 双相合金的氧化行为远不同于单相固溶体合金, 其原因是双相合金中的两相总是处于热力学平衡状态以及两组元间有限的固溶度强烈限制了两组元在合金基体中的扩散^[2~4]. 本文研究了用粉末冶金法制成的两相均匀的 Ag-Cr 合金在 0.1 MPa 纯氧气中的氧化行为.

本文作者已研究了若干两相合金体系的高温腐蚀行为^[2~9], 建立了用来描述氧化动力学和产物结构的理论模型^[2~4]. 两相合金的氧化不同于固溶体合金的主要原因在于合金中的两相组织和两组元间有限的固溶度, 这对组元在合金基体中的扩散过程产生的强烈限制^[5~9], 从而导致合金形成最活泼组元的选择性外氧化膜所需的临界浓度远高于相应的固溶体合金^[2~4]. 并且, 合金的显微组织, 诸如两相均匀度、第二相粒子的尺寸大小和分布以及两相互连度等参数, 对其氧化行为有十分重要的影响^[10,11]. 为验证上述理论的准确性, 需要辅以大量的实验研究. 作为模型合金体系的实验研究之一, 本文拟通过采用粉末冶金技术制备两相组织均匀的 Ag-Cr 合金, 研究它们的氧化行为.

1 实验方法

实验用的两种粉末冶金 Ag-Cr 合金中 Cr 的质量分数分别为 35.5% 和 69%. 将纯度不低于 99.9%, 颗粒大小为 70~100 μm 的 Ag 和 Cr 粉末, 按其质量分数将原料混合后, 密封在氩气保护的球磨机钢罐内, 球料比为 10:1. 在行星式球磨机上球磨混粉 3 h 后, 将粉末在 950 $^{\circ}\text{C}$ 和 39 MPa 的压力下热压烧结成锭. 将合金锭切成表面积约为 2.5 cm^2 的片状试样, 经 600# 砂纸预磨、清洗和干燥后进行氧化试验. 氧化试验是在 700 和 800 $^{\circ}\text{C}$, 0.1 MPa 纯氧气中连续进行 24 h. 腐蚀动力学用 Cahn 2000 热天平连续测量. 用扫描电镜 (SEM/EDX) 和 X 射线衍射仪分别观察和分析腐蚀后样品的组织和成分.

2 结果与讨论

2.1 氧化动力学

PM Ag-35Cr 合金的氧化动力学 (图 1) 符合抛物线速率定律, 且 800 $^{\circ}\text{C}$ 时的氧化速率比 700 $^{\circ}\text{C}$ 时高. 在两种温度下, PM Ag-69Cr 合金的氧化动力学曲线都是由大约 2 h 的抛物线阶段及随后的直线阶段组成. 在直线阶段, 该合金的质量增加几乎没有变化. PM Ag-69Cr 合金的氧化速率比 PM Ag-35Cr 合金低, 且随温度升高略有降低.

2.2 氧化膜的结构与成分

两种 Ag-Cr 合金的显微组织都是两种固溶体的混合物, 即 Cr 在 Ag 中的固溶体 α (亮相) 和 Ag 在 Cr 中的固溶体 β (暗相), β 相粒子的大小约为 60~80 μm (图 2).

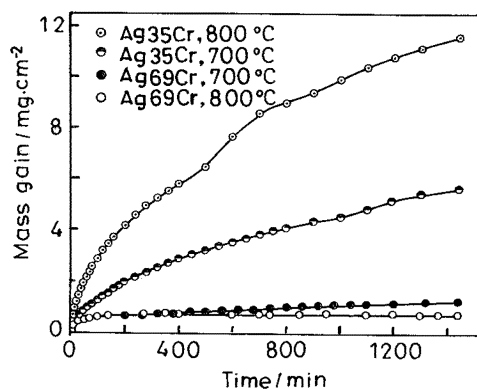


图 1 粉末冶金 Ag-Cr 合金的氧化动力学曲线
Fig.1 Oxidation kinetics of PM Ag-35Cr and PM Ag-69Cr at 700 and 800 $^{\circ}\text{C}$

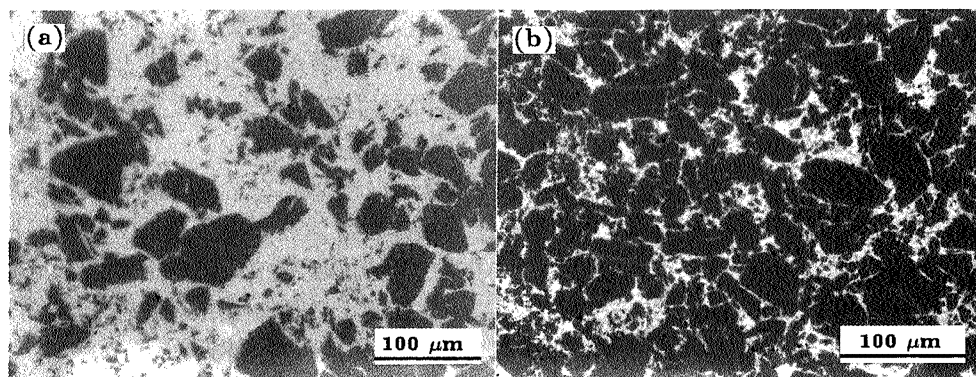


图2 粉末冶金 Ag-Cr 合金的显微组织

Fig.2 Microstructures (SEM/BEI) of PM Ag-Cr alloys. (a) PM Ag-35Cr; (b) PM Ag-69Cr

在 700 °C PM Ag-35Cr 的氧化膜最外层有些区域是铬的氧化物,有些区域则是纯银,且在银颗粒的下面有少量的复合氧化物 AgCrO_2 (中灰)存在(图 3a)。 Cr_2O_3 形成了半连续且十分不规则的一层,有时被纯银颗粒及其下面的复合氧化物所覆盖。其下是铬的内氧化区, Cr_2O_3 和剩余的纯铬粒子被纯银(白亮)分隔开。在 800 °C PM Ag-35Cr 合金在几乎连续的复合氧化物层(中灰)上面形成连续的纯银层(白亮)(图 3c)。在复合氧化物的下面,沿着铬粒子边界形成了不连续且不规则的 Cr_2O_3 膜,其下是铬的内氧化区,它与 700 °C 时相似。PM Ag-69Cr 合金在 700 和 800 °C 氧化时形成了相似的连续的两层膜结构(图 3b, d),外层为复合氧化物 AgCrO_2 ,内层为 Cr_2O_3 膜。有时在复合氧化物外层中也出现了少量的 Cr_2O_3 ,这可能是由原始富银区含有的一些极细小的铬粒子转变而来。这两层氧化膜的厚度都不均匀,且内外界面也不规则,在 700 °C 尤为凹凸不平,其连续的 Cr_2O_3 膜是沿着大铬粒子边界生长的。在 700 °C 形成的 Cr_2O_3 外氧化膜厚度与在 800 °C 形成的相当,厚度大约为 2 μm ,但 700 °C 时的复合氧化物层却比 800 °C 时厚得多。

2.3 讨论

PM Ag-Cr 合金的氧化膜结构可以藉 Ag-Cr-O 示意等温相图(图 4)分析。在 Ag-Cr-O 等温相图中,忽略 Ag 与 Cr 的互溶度,把 Ag/Ag₂O, Ag/AgCrO₂/Cr₂O₃ 和 Cr/Cr₂O₃ 的平衡分解压分别记作 P_1 , P_2 和 P_3 ,令 P_g 代表气氛氧压,它处于 P_1 和 P_2 之间。可见,在本实验条件下铬能形成稳定的氧化物 Cr_2O_3 ,而银的氧化物是不稳定的,可以与铬形成复合氧化物 AgCrO_2 。对于 PM Ag-35Cr 合金,内氧化区前沿的氧压足以使铬氧化。因此,在这一区域, β 相与氧反应生成 Cr_2O_3 , α 相保持不变。内氧化区中大的铬粒子没有完全氧化,而是沿其表面生成了一层 Cr_2O_3 。在 Cu-Cr 合金中也观察到同样的现象^[5],自内氧化区向外移,氧压不断升高。当氧压达到 P_2 时, α 相就与氧、铬反应生成复合氧化物 AgCrO_2 。对于 PM Ag-35Cr 合金,其氧化膜结构从内向外与 Ag-Cr-O 示意等温相图对应起来,先是垂直穿过 $\alpha+\text{Cr}_2\text{O}_3$ 区,再垂直穿过 Ag+AgCrO₂ 区,然后转向相图的最左端,与氧化膜的最外层纯银相对应。PM Ag-69Cr 合金,其氧化膜结构从内向外与 Ag-Cr-O 示意等温相图相对应,是在氧压等于 P_3 处从合金基体 α 和 β 两相直接转向相图的最右端 (Cr_2O_3),接着垂直向上移动,而不通过两相区 $\alpha+\text{Cr}_2\text{O}_3$,直到氧压等于 P_2 时转向相图的中间 (AgCrO_2),然后一直垂直向上,直到氧压等于 P_g 为止。Ag-Cr 合金与 Cu-Cr^[6]、

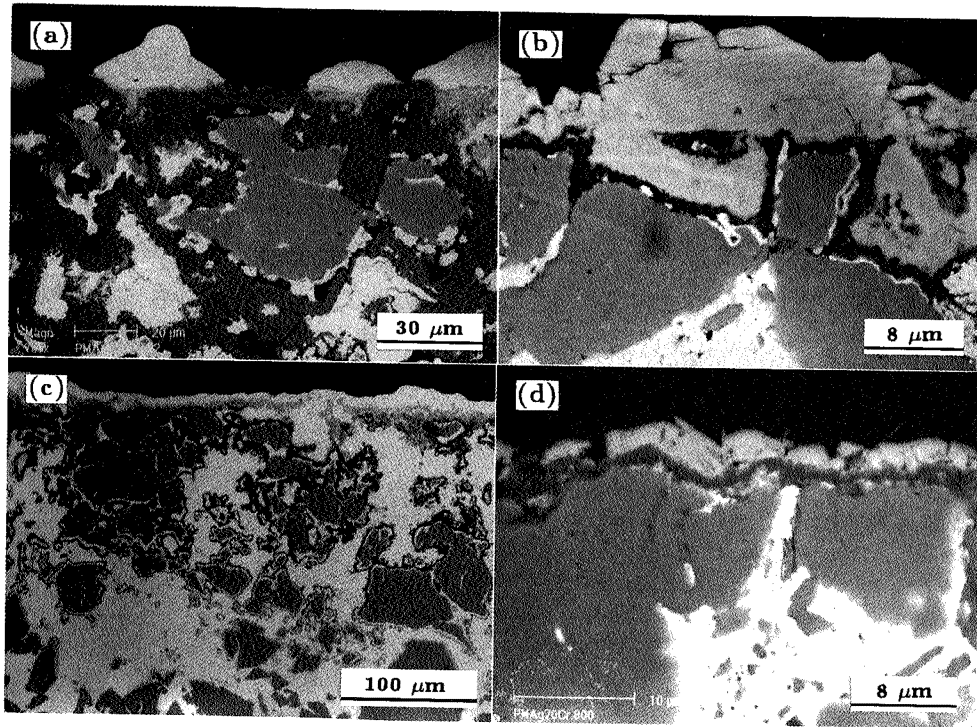


图 3 PM Ag-Cr 合金氧化后的断面金相

Fig.3 Cross sections (SEM/BEI) of PM Ag-Cr oxidized at different temperatures

- a. PM Ag-35Cr at 700 °C; b. PM Ag-69Cr at 700 °C
c. PM Ag-35Cr at 800 °C; d. PM Ag-69Cr at 800 °C

Fe-Ce^[7]、Co-Ce^[8]、Fe-Cu^[9] 等二元双相合金相同, 氧化膜的结构与两组元间的溶解度及合金显微组织中相和晶粒的大小有直接关系, 相同成分的合金中相和晶粒的尺寸越小, 越有利于活泼组元选择性外氧化膜的形成^[10,11] PM Ag-35Cr 合金氧化膜最外层出现了纯银, 这种纯溶剂金属颗粒出现在氧化膜最表面的现象在其它有内氧化发生的合金中也出现过^[12,13]. 根据 Guruswamy 等^[12] 的解释, 由内氧化引起的体积膨胀导致在内氧化前沿产生压应力, 这种压应力使银沿着位错等缺陷扩散到合金表面. 对于 PM Ag-Cr 合金, Cr₂O₃ 和铬的摩尔体积比是 2.07. 因此, 由内氧化引起的体积膨胀很大, 足以使纯银向氧化膜表面迁移, 图 3(c) 中出现的连续纯银层可能是银粒子相互聚集而形成的.

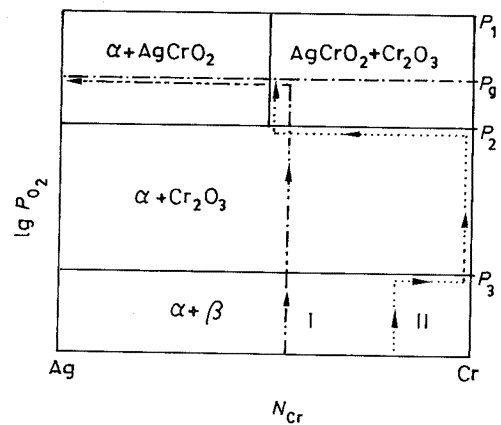


图 4 三元 Ag-Cr-O 系示意等温相图

Fig.4 Schematic isothermal phase diagram for the ternary Ag-Cr-O system

PMAg-69Cr 合金没有发生铬的内氧化,因而也就没有纯银层出现.在同一温度下,合金的腐蚀速率随着铬含量的升高而降低,这是因为铬含量升高, Cr_2O_3 的体积分数增大,而 Cr_2O_3 比复合氧化物更具有保护性. PM Ag-35Cr 合金发生了铬的内氧化而没有形成连续的 Cr_2O_3 外氧化膜,温度升高则氧化更严重,氧化速率升高.而 PM Ag-69Cr 合金在 700 °C 时的腐蚀速率比 800 °C 时略高,是连续的 Cr_2O_3 膜在 800 °C 比 700 °C 更容易形成的结果.

3 结 论

PM Ag-35Cr 合金在 700~800 °C 纯氧中氧化形成了复杂的氧化膜,包括表面的纯银、 Cr_2O_3 、复合氧化物 AgCrO_2 及其下面铬的内氧化区. PM Ag-69Cr 合金形成了双层氧化膜,外层为复合氧化物 AgCrO_2 ,内层为 Cr_2O_3 ,铬的内氧化被完全抑制. PM Ag-35Cr 合金氧化膜最外层纯银的出现,与合金内氧化引起体积膨胀而导致在内氧化区出现的压应力有关.

参 考 文 献

- 1 T.B.Massalski, *Binary Alloys Phase Diagrams*, (ASM, USA, 1986) p.17
- 2 F.Gesmundo, F.Viani, Y.Niu, D.L.Douglass, *Oxid. Met.*, **40**(3/4), 373(1993)
- 3 F.Gesmundo, Y.Niu, F.Viani, *Oxid. Met.*, **43**(3/4), 379(1995)
- 4 F.Gesmundo, F.Viani, Y.Niu, *Oxid. Met.*, **47**(3/4), 355(1997)
- 5 FU Guangyan, NIU Yan, WU Weitao, *Acta Metallurgica Sinica*, **34**(2), 159(1998)
(付广艳, 牛 焱, 吴维安, *金属学报*, **34**(2), 159(1998))
- 6 FU Guangyan, NIU Yan, WU Weitao, *Acta Metallurgica Sinica*, **39**(3), 297(2003)
(付广艳, 牛 焱, 吴维安, *金属学报*, **39**(3), 297(2003))
- 7 FU Guangyan, NIU Yan, WU Weitao, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **12**(2), 874(2002)
- 8 Y.Niu, G.Y.Fu, F.Gesmundo, *Corrosion Science*, **41**, 1791(1999)
- 9 F.Gesmundo, Y.Niu, D.Oquab, C.Roos, B.Pieraggi, *Oxid. Met.*, **49**(1/2), 115(1998)
- 10 FU Guangyan, NIU Yan, WU Weitao, GUAN Hengrong, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **11**(3), 333(2001)
- 11 G.Y.Fu, Y.Niu, F.Gesmundo, *Corrosion Science*, **45**, 559(2003)
- 12 S.Guruswamy, S.M.Park, J.P.Hirth, R.A.Rapp, *Oxid Met*, **26**(1/2), 77(1986)
- 13 D.L.Douglass, *Oxid. Met.*, **44**(1/2), 81(1995)